

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP10125306
Publication date: 1998-05-15
Inventor(s): AOKI MASAHIRO; MORI TAKAYOSHI
Applicant(s):: SONY CORP
Requested Patent: ☐ JP10125306
Application JP19960273634 19961016
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/02 ; H01M4/04 ; H01M4/60 ; H01M4/62 ; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high reliability, in which the decomposition reaction of the electrolyte on the surface of a positive active materials is inhibited for a high maintenance factor of discharge capacity, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: In a method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery which has negative and positive active materials facing opposite to each other via a separator and is sealed in a battery can via a sealing gasket, the positive active material is covered with a lithium-ion-conducting polymer, and the positive active material and the lithium-ion-conducting polymer have an urea bond shown by the formula: -NHCONH-. An organic compound having an amino group is urea-bonded to the lithium-ion-conducting polymer having an isocyanate group, and the method includes a process for covering the positive active material with the lithium-ion-conducting polymer.

Data supplied from theesp@cenet database - I2



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10125306 A**(43) Date of publication of application: **15 . 05 . 98**

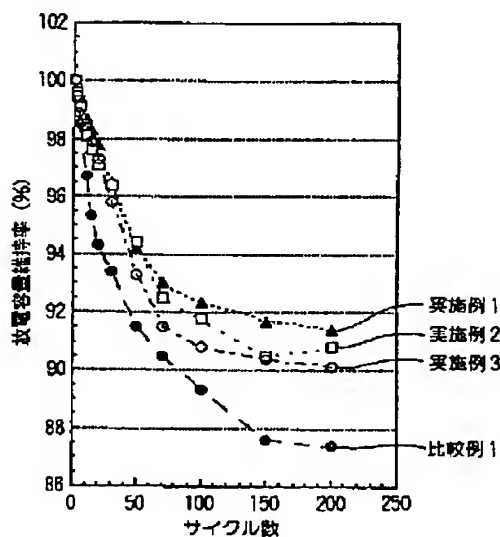
(51) Int. Cl. **H01M 4/02**
H01M 4/04
H01M 4/60
H01M 4/62
H01M 10/40

(21) Application number: **08273634**(71) Applicant: **SONY CORP**(22) Date of filing: **16 . 10 . 96**(72) Inventor: **AOKI MASAHIRO**
MORI TAKAYOSHI**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high reliability, in which the decomposition reaction of the electrolyte on the surface of a positive active materials is inhibited for a high maintenance factor of discharge capacity, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: In a method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery which has negative and positive active materials facing opposite to each other via a separator and is sealed in a battery can via a sealing gasket, the positive active material is covered with a lithium-ion-conducting polymer, and the positive active material and the lithium-ion-conducting polymer have an urea bond shown by the formula: -NHCONH- . An organic compound having an amino group is urea-bonded to the lithium-ion-conducting polymer having an isocyanate group, and the method includes a process for covering the positive active material with the lithium-ion-conducting polymer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-125306

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02
4/04
4/60
4/62
10/40

H 0 1 M 4/02 C
4/04 A
4/60
4/62 Z
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-273634

(22) 出願日

平成8年(1996)10月16日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 青木 正裕

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(72) 発明者 森 隆貴

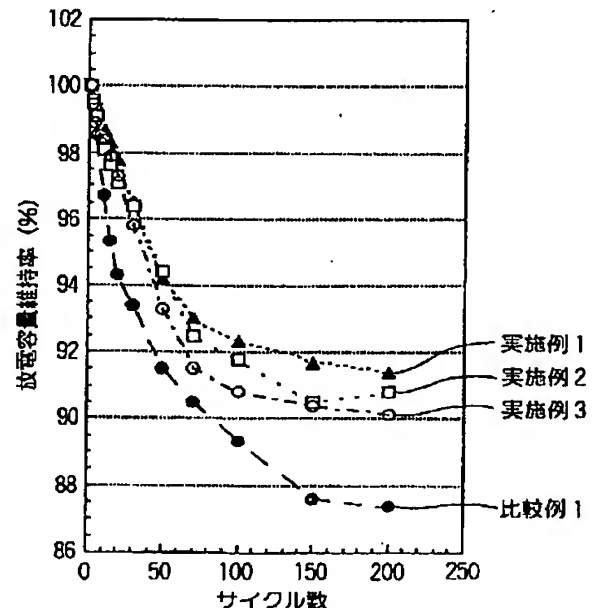
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1株式会社ソニー・エナジー・テック内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質表面における電解液の分解反応を抑制して放電容量維持率を大とし、高信頼性を有する非水電解液二次電池およびその製造方法の提供。

【解決手段】 負極活物質と正極活物質とがセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封口ガasketを介して密封される非水電解液二次電池およびその製造方法において、正極活物質がリチウムイオン伝導性ポリマーで被覆されているものであることを特徴とし、正極活物質とリチウムイオン伝導性ポリマーとが一般式-NHC(=O)NH-で示された尿素結合されているものであることを特徴とする。また、アミノ基を有する有機化合物とイソシアネート基を有するリチウムイオン伝導性ポリマーとを尿素結合させ、正極活物質にリチウムイオン伝導性ポリマーを被覆する工程を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質と正極活物質とがセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池において、前記正極活物質が、リチウムイオン伝導性ポリマーで被覆されているものであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記正極活物質と、前記リチウムイオン伝導性ポリマーとが下記一般式

(1) で示された尿素結合されているものであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

—NHCONH— (1)

【請求項3】 前記リチウムイオン伝導性ポリマーが、イソシアネート基を有するプレポリマーとポリオールとを反応させて得られるウレタン樹脂を有するものであり、

前記正極活物質100重量部に対して、前記プレポリマーと前記ポリオールの重量部和が0.1重量部以上10重量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記リチウムイオン伝導性ポリマーが、イソシアネート基を有するプレポリマーとポリオールとを反応させて得られるウレタン樹脂を有するものであり、

前記正極活物質100重量部に対して、前記プレポリマーと前記ポリオールの重量部和が0.5重量部以上5重量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 負極活物質と正極活物質とがセパレータを介して対向配置され、

電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池の製造方法において、

アミノ基を有する有機化合物と、

イソシアネート基を有するリチウムイオン伝導性ポリマーとを尿素結合させ、

前記正極活物質に前記リチウムイオン伝導性ポリマーを被覆する工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解液二次電池およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、負極活物質と正極活物質とがセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子手帳、電子計算機、携帯型電話機等のコードレス電子機器の発達には目を見張るものがあり、これ等の電源用として電池電圧が高く、高エネ

ルギー密度を有し、自己放電が少なく、且つサイクル特性に優れた非水電解液二次電池が期待されている。ところで、負極にリチウムをドープ脱ドープ可能な活物質を用い、正極にリチウム遷移金属酸化物を活物質に用いる非水電解液二次電池では、特に高温環境下での使用時あるいは高温環境下に保存された場合、電解液が高温環境下で不安定になるとともに、正極活物質として用いられるリチウム遷移金属酸化物が電解液の分解反応を促進する触媒として作用し、充放電を繰り返した後における放電容量の初期放電量に対する維持率、所謂放電容量維持率が小となる等の電池性能が損なわれ、信頼性が損なわれる一要因となっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、正極活物質表面における電解液の分解反応を抑制して放電容量維持率を大とし、高信頼性を有する非水電解液二次電池およびその製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池では、負極活物質と正極活物質とがセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池において、正極活物質が、リチウムイオン伝導性ポリマーで被覆されているものであることを特徴とし、正極活物質とリチウムイオン伝導性ポリマーとが下記一般式で示された尿素結合されているものであることを特徴とする。

—NHCONH— (1)

【0005】 また、本発明の非水電解液二次電池の製造方法では、負極活物質と正極活物質とがセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池の製造方法において、アミノ基を有する有機化合物とイソシアネート基を有するリチウムイオン伝導性ポリマーとを尿素結合させ、正極活物質にリチウムイオン伝導性ポリマーを被覆する工程を有することを特徴とする。

【0006】 上述した手段によれば、正極活物質表面にリチウムイオン伝導性ポリマーを容易に被覆することができる。そして、正極活物質表面にリチウムイオン伝導性ポリマーを被覆すれば、正極極活物質表面は電解液と直接接触することがないので、電解液の分解による電池性能の劣化を抑止する作用がある。

【0007】 正極活物質表面へのアミノ基の導入方法は特に限定されないが、アミノ基を有する有機化合物としてはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等のカップリング剤を用いることができる。カップリング剤の具体的な一例を挙げればγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシチタネート、γ-アミノプロピルト

リメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシ
 タネート、 γ -アミノプロピルジメトキシアルミネー
 ト、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルト
 リエトキシシラン、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- γ -ア
 ミノプロピルトリエトキシシタネート、 $N-\beta$ -（アミ
 ノエチル）- γ -アミノプロピルジエトキシアルミネー
 ト、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルト
 リメトキシシラン、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- γ -ア
 ミノプロピルトリメトキシシタネート、 $N-\beta$ -（アミ
 ノエチル）- γ -アミノプロピルジメトキシアルミネー
 ト、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- β -アミノエチルトリ
 イソプロポキシシラン、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- β -
 アミノエチルトリイソプロポキシシタネート、 $N-\beta$ -
 （アミノエチル）- β -アミノエチルジイソプロポキ
 シアルミネート等が例示される。特に好ましいものは、
 γ -アミノプロピルトリエトキシシタネート、 γ -アミ
 ノプロピルトリメトキシシタネート、 $N-\beta$ -（アミ
 ノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシタネー
 ト、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルト
 リメトキシシタネート、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- β -
 アミノエチルトリイソプロポキシシタネート等のシタ
 ネートカップリング剤である。

【0008】リチウムイオン伝導性ポリマーとしては、
 同一分子内に少なくとも二つ以上のイソシアネート基を
 有するプレポリマーとポリオールとを反応させて得られ
 るポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリラクトン系ウレタ
 ン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂、ポリカーボネ
 ート系ウレタン樹脂、ポリチオエーテル系ウレタン樹脂、
 ポリエチレンイミン系ウレタン樹脂等が例示される。

【0009】ポリオールとしては、同一分子内に少なく
 とも二つ以上の水酸基を有する有機化合物を用いること
 ができる。一例を挙げればエチレングリコール、ジエチ
 レングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチ
 レングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレン
 グリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタン
 ジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジ
 オール、1, 5-ペンタンジオール、ヘキソレングリコ
 ール、オクチレングリコール、ひまし油等が例示され
 る。特に好ましいものは、エチレングリコール、ジエチ
 レングリコール、1, 4-ブタンジオール、ひまし油で
 ある。

【0010】一般的に、イソシアネート基を有する化合
 物とポリオールを反応させる際には反応促進のための触
 媒としてアミン系化合物や錫系化合物が用いられるが、
 本発明においては、正極活物質表面に導入されたアミノ
 基が触媒効果を発揮するため、いかなる触媒添加も必要
 としない。リチウムイオン伝導性ポリマーの添加量は、
 カップリング剤処理された正極活物質100重量部に対
 して、プレポリマーとポリオールの重量部和が0.1～
 10重量部程度、好ましくは0.5～5重量部が好まし

い。

【0011】正極活物質としては、リチウムをドーブ脱
 ドーブする事が可能なリチウム含有遷移金属酸化物を用
 いることができる。一例を挙げればリチウム含有マンガ
 ン酸化物($LiMn_2O_4$ 等)、リチウム含有コバルト
 酸化物($LiCoO_2$ 等)、リチウム含有ニッケル酸化
 物($LiNiO_2$ 等)、リチウム含有鉄酸化物、リチウ
 ム含有クロム酸化物、リチウム含有バナジウム酸化物、
 また、これら遷移金属よりなる群から選ばれた少なくと
 も2種の遷移金属を含有するリチウム含有遷移金属複合
 酸化物($LiNi_xCo_{1-x}O_2$ 等、 $0 < x < 1$)が例
 示される。また、リチウム以外のアルカリ金属(周期律
 表の第IA、第IIAの元素)、半金属のAl、Ga、
 In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等を混合しても良
 い。混合量は0～10モル%が好ましい。

【0012】負極活物質としては、リチウムをドーブ脱
 ドーブすることが可能な炭素材料を用いることができ
 る。一例を挙げれば熱分解炭素類、コークス類(ピッチ
 コークス、ニードルコークス、石油コークス等)、黒鉛
 類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フラン
 樹脂等を適当な温度で焼成し炭化したもの)、炭素纖
 維、活性炭等が例示される。特に(002)面の間隔が
 3.70以上、真密度が $1.7 \times 10^{-3} \text{Kg/m}^3$ 未満
 であり、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃
 以上に発熱ピークを有しない炭素材料が望ましい。

【0013】電解液としては、リチウム塩を支持電解質
 とし、これを非水溶媒に溶解させた非水電解液を用いる
 ことができる。非水溶媒の一例を挙げればプロピレンカ
 ーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキ
 シエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、
 ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル
 エチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独
 もしくは2種類以上を混合した混合溶媒が例示される。

【0014】電解質としては、リチウム電池で一般に使
 用されるものが使用可能であり、一例を挙げればLiC
 lO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、Li
 Cl、LiBr、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li
 等が単独、もしくは2種類以上を混合したものが例示さ
 れる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施例
 と、実施例と対比した比較例を挙げて説明する。なお、
 本発明は以下に示した実施例に限定されるものでないこ
 とは言うまでもない。

【0016】実施例1

本実施例は、正極活物質にLiCoO₂を用い、正極活
 物質表面へのアミノ基導入のためのカップリング剤にN
 - β -（アミノエチル）- β -アミノエチルトリイソ
 プロポキシシタネートカップリング剤(商品名プレナク
 トKR44、味の素社製)を用い、リチウムイオン伝導

性ポリマーにエステル系プレポリマー(商品名コロネート4387、日本ポリウレタン工業社製)とひまし油を反応させて得られる三次元架橋ポリマーを用いたものである。

【0017】まず、所定量のメチルエチルケトンを溶媒として、N-β-(アミノエチル)-β-アミノエチルトリイソプロポキシチタネートカップリング剤の1重量部%溶液を作製する。

【0018】次に、得られた溶液に LiCoO_2 粉末を添加した。そして、室温にて10分間攪拌した後、 LiCoO_2 が沈殿するまで数時間静置し、上澄みのメチルエチルケトンを除去した。これに純粋なメチルエチルケトンを適量加えて10分間攪拌した後、 LiCoO_2 が沈殿するまで数時間静置し、上澄みのメチルエチルケトンを除去し、未反応のN-β-(アミノエチル)-β-アミノエチルトリイソプロポキシチタネートカップリング剤を除去した。

【0019】次に、得られたカップリング処理が施された LiCoO_2 をオープン内で乾燥してメチルエチルケトンを完全に除去し、カップリング処理済み LiCoO_2 粉末を作製した。

【0020】次に、カップリング処理済み LiCoO_2 粉末を、 LiCoO_2 粉末100重量部%に対して1重量部%のエステル系プレポリマーおよび0.5重量部%のひまし油を適量のメチルエチルケトン：トルエン＝1：1の混合溶媒に攪拌して溶解し、80℃に保たれたオープン中で4時間程反応させた。

【0021】次に、得られたリチウムイオン伝導性ポリマーによって被覆された LiCoO_2 を正極活物質に用い、難黒鉛化炭素を負極活物質に用い、電解質に LiPF_6 を用い、1M-プロピレンカーボネートと1,2-ジメチルカーボネートとの混合非水溶液を電解液としてコイン形非水電解液二次電池を完成した。

【0022】実施例2

本実施例は、リチウムイオン伝導性ポリマーにラクトン系プレポリマー(商品名コロネート4088、日本ポリウレタン工業社製)を用いた以外、実施例1に示した事例と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を完成し *

* た。

【0023】実施例3

本実施例は、リチウムイオン伝導性ポリマーにエーテル系プレポリマー(商品名コロネート4362、日本ポリウレタン工業社製)を用いた以外、実施例1に示した事例と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を完成した。

【0024】比較例1

本比較例は、リチウムイオン伝導性ポリマーを被覆していない LiCoO_2 を正極活物質に用いた以外、実施例1に示した事例と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を完成した。

【0025】以上、完成した実施例1ないし3と比較例1のコイン形非水電解液二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vとし、電流密度0.5mA/cm²の定電流で充放電を繰り返して行った時の放電容量の最大値に対する各サイクルの放電容量の割合(放電容量維持率)で評価した結果を図1に示す。

【0026】図1から明らかなように、例えば充放電を200回繰り返して行った時点での放電容量維持率を見ると、実施例1のものでは91.4%であり、実施例2のものでは90.8%であり、実施例3のものでは90.1%であったのに対して、比較例1のものでは87.4%と放電容量維持率が小であった。

【0027】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池の製造方法によれば、正極活物質表面にリチウムイオン伝導性ポリマーを容易に被覆することができる。そして、正極活物質表面にリチウムイオン伝導性ポリマーを被覆すれば、正極活物質表面は電解液と直接接触することがないので、電解液の分解による電池性能の劣化を抑止することができ、結果的に放電容量維持率を大とする高信頼性を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を適用した実施例1～3と比較例1の放電容量維持率を示すグラフである。

【図1】

